

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000087

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN  
Number: 200410000958.7  
Filing date: 19 January 2004 (19.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 April 2005 (05.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004. 01. 19

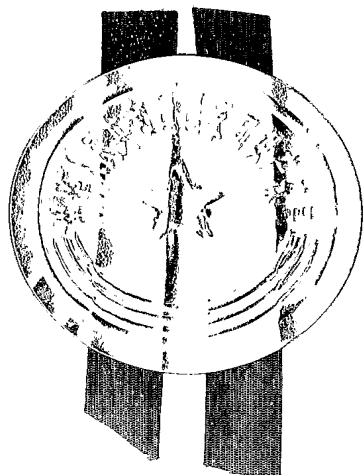
申 请 号： 2004100009587

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种固体酸催化异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司  
石油化工科学研究院

发明人或设计人： 何奕工、满征



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 荣 川

2005 年 2 月 18 日

## 权 利 要 求 书

- 1、一种固体酸催化异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法，是将包括  $C_4 - C_6$  异构烷烃、 $C_3 - C_6$  单键烯烃和作为反应助剂的强电负性元素化合物在内的反应物料与固体酸催化剂接触进行烷基化反应，其特征在于所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前，先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触。
- 2、按照权利要求 1 的方法，所说的强电负性元素为卤素。
- 3、按照权利要求 1 的方法，所说的含强电负性元素化合物的异构烷烃中，强电负性元素化合物含量为 10 - 5000ppm。
- 4、按照权利要求 3 的方法，所说的强电负性元素化合物含量为 30 - 3500ppm。
- 5、按照权利要求 4 的方法，所说的强电负性元素化合物含量为 50 - 3000ppm。
- 6、按照权利要求 1 和 3、4、5 中任一的方法，所说的含强电负性元素的化合物为无机或有机化合物或其混合物。
- 7、按照权利要求 6 的方法，所说的无机化合物为卤化氢。
- 8、按照权利要求 7 的方法，所说的卤化氢为 HF 或 HCl。
- 9、按照权利要求 6 的方法，所说的有机化合物为具有 2 - 8 个碳原子的含卤素的有机化合物。
- 10、按照权利要求 9 的方法，所说的含卤素的有机化合物为一或二卤代的烷烃。
- 11、按照权利要求 10 的方法，所说的一或二卤代的烷烃选自一氟乙烷、一氯乙烷、1 - 氟丙烷、1 - 氯丙烷、2 - 氟丙烷、1 - 氟丁烷、1 - 氯丁烷、1 - 溴丁烷、2 - 氟丁烷、1, 3 - 二氟丁烷、1, 3 - 二氯丁烷、1 - 氟戊烷、1 - 氟己烷、2 - 氟己烷、1 - 氟庚烷、1 - 氟辛烷、2 - 氟辛烷、1 - 氯辛烷或氟代异辛烷。
- 12、按照权利要求 10 的方法，所说的一或二卤代的烷烃为氟代丙烷或氟代丁烷。
- 13、按照权利要求 1 的方法，所说的含强电负性元素化合物的异构烷烃为  $C_4 - C_6$  异构烷烃中的一种或其混合物。
- 14、按照权利要求 13 的方法，所说的异构烷烃为异丁烷。
- 15、按照权利要求 1 的方法，所说的  $C_4 - C_6$  异构烷烃为异丁烷，所说  $C_3 - C_6$  单键烯烃为丁烯。

16、按照权利要求 1 的方法，其中所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前，先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触的条件是：温度为  $10 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，压力为  $0.5 \sim 10.0\text{MPa}$ ，含强电负性元素化合物的异构烷烃的重量空速为  $0.2 \sim 8\text{小时}^{-1}$ 。

17、按照权利要求 16 的方法，所说的接触的条件为：温度为从异构烷烃的临界温度到  $350^{\circ}\text{C}$ ，压力为从异构烷烃的临界压力到  $10.0\text{MPa}$ ，含强电负性元素化合物的异构烷烃的重量空速为  $0.5 \sim 8.0\text{小时}^{-1}$ 。

18、按照权利要求 1 的方法，所说的烷基化反应条件为：反应温度为  $10 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为  $0.5 \sim 10.0\text{MPa}$ ，异构烷烃与烯烃的摩尔比范围为  $2 \sim 200$ ，反应原料的重量空速为  $0.1 \sim 20\text{小时}^{-1}$ ，反应物料中含强电负性元素的化合物的含量为  $10 \sim 5000\text{ppm}$ 。

19、按照权利要求 18 的方法，所说的烷基化反应条件为：反应温度为异构烷烃的临界温度到  $350^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为异构烷烃的临界压力到  $10.0\text{MPa}$ ，异构烷烃与烯烃的摩尔比范围为  $10 \sim 90$ ，反应原料的重量空速为  $0.5 \sim 8.0\text{小时}^{-1}$ ，含强电负性元素的化合物的含量为  $50 \sim 3000\text{ppm}$ 。

20、按照权利要求 1 的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{氧化物}$  超强酸催化剂、负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂、Brönsted 酸或 Lewis 酸处理的氧化物或分子筛催化剂。

21、按照权利要求 1 的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载杂多酸盐催化剂、负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂、Brönsted 酸或 Lewis 酸处理的氧化物催化剂。

22、按照权利要求 20 或 21 的方法，其中所说负载型杂多酸催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为  $\text{H}_{8-n}[\text{AM}_{12}\text{O}_{40}]$ ，其中 A 为 P 或 Si，M 为 W 或 Mo，n 为 A 的价态，其值为 4 或 5；其中所说负载型杂多酸盐催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸盐组成，其中所说杂多酸盐通式为  $\text{H}_{8-n-m}\text{N}_x[\text{AM}_{12}\text{O}_{40}]$ ，其中 N 为选自碱金属离子、铵离子、碱土金属离子和 IIIA 族金属离子，m 为金属离子的价态，x 为  $0 < m x < 4$  之间的任意数，A 为 P 或 Si，M 为 W 或 Mo，n 为 A 的价态，其值为 4 或 5；所说多孔无机载体为包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维和天

然粘土在内的常规多孔无机载体，或者是它们的混合物。

23、按照权利要求 22 的方法，其中所说多孔无机载体为氧化硅、氧化铝或者它们的混合物。

24、按照权利要求 20 或 21 的方法，其中所说负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸由 40-95 重%的一种多孔无机载体和负载其上的 1-60 重%的一种杂多酸以及 0.3-15 重%的一种路易斯酸所组成；所说杂多酸和多孔无机载体的定义与权利要求 22 中对杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  或者  $\text{XF}_3$ ，其中 X 为 P、As、Sb 或者 Bi。

## 一种固体酸催化异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法

## 技术领域

本发明涉及一种烷基化反应方法，更进一步地说是关于一种固体酸催化异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法。

## 背景技术

目前，有许多在低温下采用固体酸催化剂的烃转化反应工艺，如烷基化（异构烷烃与烯烃的烷基化、苯与烯烃的烷基化）、异构化（ $C_4$ 、 $C_5$ 、 $C_6$  低碳正构烷烃的异构化、低碳烯烃的异构化）、烯烃低聚、加氢异构化等。在这些低温烃转化反应工艺中需要具有强酸性质的固体酸催化剂，如：负载型杂多酸催化剂、负载型杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 $SO_4^{2-}$ /氧化物超强酸催化剂、负载型 Brønsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂、固体聚合离子交换树脂和 Brønsted 酸或 Lewis 酸处理的氧化物或分子筛催化剂。这些固体酸催化剂在烃转化反应中都按正碳离子反应机理进行烃转化反应。

所说的异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法是指  $C_4$  -  $C_6$  异构烷烃与  $C_3$  -  $C_6$  的单键烯烃反应生成异构的长链烷烃。该烷基化反应的产物，如：异丁烷与丁烯烷基化反应生成的  $C_8$  异辛烷烃具有高的辛烷值和低的 Reid 蒸汽压，是一种性能优异的汽油调和组分。

目前，工业上采用的上述烷基化反应过程的催化剂是浓度为 95% 左右的  $H_2SO_4$  或 HF。其中， $H_2SO_4$  烷基化方法在低温（反应温度  $10^\circ C$  左右）下进行，可以防止烯烃的叠合反应，但是  $H_2SO_4$  法烷基化过程中将产生大量废酸，较难再生使用，如果排放，将造成严重的环境污染。HF 烷基化方法也在较低温度（一般为  $20-40^\circ C$ ）下进行，但是 HF 较易挥发，容易造成环境污染和生产环境的危害。工业上采用  $H_2SO_4$  和 HF 法生产烷基化油已有几十年历史，详细的讨论可见 “Alkylation of isobutane with  $C_4$  olefins”, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 381 - 379 (1988), Handbook of Petroleum Refining Processes, 1, 23 - 28 (1986) 和 “中国炼油技术”，中国石化出版社，206-217 (1991)。

由于  $H_2SO_4$  和 HF 液体强酸严重污染环境，采用固体酸来取代它们作为烷基化反应的催化剂已成为国际催化领域中研究者的重大研究课题。近年来，用

于上述烷基化方法的各种固体酸催化剂已有许多报道,例如, JP01,245,853、US3,962,133、US4,116,880、GB1,432,720、GB1,389,237 公开的  $\text{SO}_4^{2-}$ /氧化物超强酸催化剂; US5,220,095、US5,731,256、US5,489,729、US5,364,976、US5,288,685、EP0,714,871 公开的  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /氧化硅催化剂; US5,391,527、US5,739,074 公开的  $\text{Pt-AlCl}_3\text{-KCl/Al}_2\text{O}_3$  催化剂; US5,157,196、US5,190,904、US5,346,676、US5,221,777、US5,120,897、US5,245,101、US5,012,033、US5,157,197、CN1,062,307A、WO95/26,815 公开的路易斯酸如  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  负载的催化剂; CN1,184,797A、CN1,232,814A、US5,324,881、US5,475,178 公开的负载型杂多酸催化剂; US3,549,557、US3,644,565、US3,647,916、US3,917,738、US4,384,161 公开的分子筛催化剂。

在 WO94/03415 公开了一种烷烃与烯烃的烷基化方法,该方法包括于烷基化反应条件下,在一种结晶微孔材料存在下,将一种含烯烃原料与一种含异构烷烃的原料接触,烷基化反应条件包括温度在所述原料主要组分的临界温度或临界温度以上,压力在所述原料主要组分的临界压力或临界压力以上。所述结晶微孔材料包括各种沸石和层状材料,所述沸石包括 ZSM 系列沸石、offretite 沸石、MCM 沸石、丝光沸石、REY 沸石等,所述层状材料包括层状硅酸盐、层状粘土等。如以 MCM 系列沸石为催化剂时,采用该方法可提高丁烯的转化率并提高了催化剂的活性稳定性,但采用该方法烯烃转化率仍然较低,丁烯转化率只有 86.0-99.4 重%。

CN 1,125,639A 公开了一种异丁烷与烯烃的烷基化方法,该方法包括将  $\text{PW}_{12}$ 、 $\text{PMo}_{12}$ 、 $\text{SiW}_{12}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{Mo}_{12-n}$  ( $n=1-11$ ) 等杂多酸按 10-70% 溶解于低碳脂肪酸、酯、酮、醚、醇或脂肪酸和脂肪醇的混合液等溶剂中制成催化剂,催化异丁烷与丁烯的烷基化反应,反应在 10-70℃ 进行,烷烯比为 1.5-18。采用该方法虽避免了硫酸或氢氟酸作催化剂时对设备的强腐蚀,但反应在液相中进行,带来了反应产物与所述溶剂分离的问题,同时用该方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应时烯烃转化率和烷基化油收率较低,如根据其实例 1-9 的记载,在间歇式反应器中进行烷基化反应,烷基化油收率只有 0.693-1.736 (以烯烃重量计)。

CN 1,125,640A 公开了一种异丁烷与丁烯的烷基化方法,该方法采用磷钨、磷钼、硅钨、硅钼杂多酸的碱金属或铵盐为催化剂,碱金属和铵离子的变动范围 (克分子) 为磷系列 0.5-3.0,硅系列 0.5-4.0,烷基化反应的温度为 30℃,

烷烯比为 15: 1。采用该方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应时, 其烷基化油收率仍然较低, 且不能保持催化剂的活性稳定性, 例如根据其实例记载, 在间歇式反应器中进行异丁烷与丁烯的烷基化反应, 以烯烃重量计, 烷基化油的收率最高只能达到 1.854, 且随反应次数的增加, 催化剂活性迅速下降, 如根据其实例 1 的记载, 以  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}$  为催化剂, 在反应器中加入烯烃 0.4378 克和烷烯比为 15 的烷烃, 于  $30^\circ\text{C}$  反应 2 小时, 得烷基化油 0.8118 克, 烷基化油收率为 1.854, 分离出催化剂, 于  $100^\circ\text{C}$  烘干 2 小时后再次于同样条件下使用, 烷基化油收率将为 1.384。

US 5, 324, 881 公开了一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法, 该方法包括在烷基化条件下, 在一种负载型杂多酸催化剂的存在下, 将异构烷烃与烯烃进行反应, 得到烷基化产物。所述杂多酸含有至少一种选自下组中的元素作为其中心元素: P、Si、B、Ge、As、Ti、Zr、Mn、F、V、Ce、Th, 并含有至少一种选自下组中的元素作为其配位元素: Mo、W、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Fe。按照其实例记载, 所有杂多酸催化剂均在  $350^\circ\text{C}$  以上处理, 其烯烃转化率最高只有 87 重%,  $\text{C}_5^+$  烷基化油收率最高只有 1.4 克/克  $\text{C}_4^-$ , 实验证明采用该方法, 催化剂活性稳定性仍然不好。

CN 1, 232, 814A 公开了一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法, 该方法使用负载型杂多酸催化剂, 并在温度不低于异构烷烃的临界温度, 压力不低于异构烷烃的临界压力的条件下进行反应, 具有烯烃转化率和烷基化油收率高的优点, 同时催化剂的活性稳定性有所改善。

CN 1, 246, 467A 公开了一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法, 其特征在于所使用的催化剂由 40 - 95 重% 的一种多孔无机载体和负载其上的 1 - 60 重% 的一种 Br nsted 酸以及 0.3 - 15 重% 的一种 Lewis 酸所组成, 其中所说的 Br nsted 酸为一种杂多酸或者无机矿物酸, 所说的 Lewis 酸选自  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  或者  $\text{XF}_3$ , 其中 X 为 P、As、Sb 或者 Bi。采用该方法时催化剂活性组分不易流失, 而且反应转化率和选择性都较高。

CN 1, 331, 065A 公开了一种固体酸催化的异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法, 其特征在于将  $\text{C}_4 - \text{C}_6$  异构烷烃、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$  单键烯烃和 10 - 3000ppm 含强电负性元素化合物作为反应助剂的混合物作为反应物料与固体酸催化剂接触进行烷基化反应, 反应转化率和选择性都较高, 催化剂的稳定性较好。



## 发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种固体酸催化的异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法，使烷基化反应的选择性、尤其是目的产物三甲基戊烷的收率能够明显的提高，同时使固体酸催化剂的稳定性更好。

本发明的发明人通过大量的基础研究后意外地发现：采用含强电负性元素化合物的异构烷烃在烷基化反应条件下先对固体酸催化剂进行预处理的步骤，可以使烷基化反应目的产物的选择性大大提高，同时也可以提高固体酸催化剂的稳定性。

因此，本发明提供的固体酸催化异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法，是将包括  $C_4 - C_6$  异构烷烃、 $C_3 - C_6$  单键烯烃和作为反应助剂的强电负性元素化合物在内的反应物料与固体酸催化剂接触进行烷基化反应，其特征在于所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前，先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触。

本发明提供的烷基化反应方法中，所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前，先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触处理的步骤，是将固体酸催化剂进行预处理，使其与含强电负性元素化合物相互作用，所说的含强电负性元素化合物被吸收进入固体酸催化剂的体相，在固体酸催化剂上产生新的活性相，酸性中心的性质（酸中心的密度、酸中心的酸强度和酸中心的分布）发生了根本的改变，这样烷基化反应在反应物料接触固体酸催化剂的初始时刻就在新的活性相中进行。

在本发明提供的烷基化反应方法中，所说的强电负性元素优选卤素；所说的含强电负性元素化合物的异构烷烃中，强电负性元素化合物含量为  $10 \sim 5000\text{ppm}$ 、优选  $30 \sim 3500\text{ppm}$ 、更优选  $50 \sim 3000\text{ppm}$ 。所说的含强负电性元素化合物的异构烷烃为  $C_4 - C_6$  异构烷烃中的一种或其混合物，优选其中的一种，更优选异丁烷。

所说的含强电负性元素的化合物可以是无机或有机化合物或其混合物，其中，无机化合物优选卤化氢，如  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ ，其中更优选的  $\text{HF}$  或  $\text{HCl}$ 。

所说的含强电负性元素的有机化合物优选具有  $2 - 8$  个碳原子的含卤素的有机化合物，包括、但不限于具有  $2 - 8$  碳原子的一或二卤代的烷烃。例如，一氟乙烷，一氯乙烷，1-氟丙烷，1-氯丙烷，2-氟丙烷，1-氟丁烷，1-氯丁烷，1-溴丁烷，2-氟丁烷，1, 3-二氟丁烷，1, 3-二氯丁烷，1-氟戊烷，

1-氟己烷, 2-氟己烷、1-氟庚烷, 1-氟辛烷, 2-氟辛烷, 1-氯辛烷, 氟代异辛烷等, 其中, 氟代丙烷或氟代丁烷为优选。

所说的含强电负性元素的无机或有机化合物也可以是它们中的二种或二种以上的混合物; 在烷基化反应条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物或其混合物也适用于本发明。

烷基化反应原料中所说的  $C_4-C_6$  异构烷烃优选异丁烷,  $C_3-C_6$  单键烯烃优选丁烯。

在本发明提供的方法中, 固体酸催化剂先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触中所说的异构烷烃和反应原料中所说的异构烷烃可以相同也可以不同, 优选采用反应原料中所用的异构烷烃。例如, 异丁烷和丁烯的烷基化反应时, 优选采用含强电负性元素化合物的异丁烷处理固体酸催化剂。

本发明提供的方法中所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前, 先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触的条件没有特别地限制, 例如反应温度为  $10-350^{\circ}\text{C}$ , 反应压力为  $0.5-10.0\text{MPa}$ , 异构烷烃物料的重量空速为  $0.2-8$  小时<sup>-1</sup>; 优选条件是采用超临界预处理条件, 即: 处理温度为从异构烷烃的临界温度到  $300^{\circ}\text{C}$ , 优选从异构烷烃的临界温度到  $250^{\circ}\text{C}$ ; 处理压力为从异构烷烃的临界压力到  $10.0\text{MPa}$ , 优选为从异构烷烃的临界压力到  $8.0\text{MPa}$ ; 异构烷烃的重量空速为  $0.2-20.0$  小时<sup>-1</sup>, 优选  $0.5-8.0$  小时<sup>-1</sup>。

本发明提供的方法中, 所说烷基化反应的条件可以是现有技术中普遍采用的反应条件, 没有特别地限制, 例如反应温度为  $10-350^{\circ}\text{C}$ , 反应压力为  $0.5-10.0\text{MPa}$ , 异构烷烃与烯烃的摩尔比范围为  $2-200$ , 反应原料的重量空速为  $0.1-20$  小时<sup>-1</sup>; 优选条件是采用超临界反应条件, 即: 反应温度为从异构烷烃的临界温度到  $300^{\circ}\text{C}$ , 优选从异构烷烃的临界温度到  $250^{\circ}\text{C}$ , 更优选从异构烷烃的临界温度到  $200^{\circ}\text{C}$ ; 反应压力为从异构烷烃的临界压力到  $10.0\text{MPa}$ , 优选从异构烷烃的临界压力到  $9.0\text{MPa}$ , 更优选从异构烷烃的临界压力到  $6.0\text{MPa}$ ; 异构烷烃与烯烃的摩尔比的范围为  $2.0-100$ , 优选  $10-90$ ; 反应原料的重量空速 (WHSV) 的范围为  $0.1-20$  小时<sup>-1</sup>, 优选  $0.5-8.0$  小时<sup>-1</sup>。

本发明提供的方法中所说的固体酸催化剂可以是现有技术中已公开的用于异构烷烃与烯烃烷基化反应的各种固体酸催化剂, 包括负载型杂多酸催化剂、负载或不负载杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 $\text{SO}_4^{2-}$ /氧化物超强酸催化剂、

负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂、或者 Brönsted 酸或 Lewis 酸处理的氧化物或分子筛催化剂。在这些催化剂中，优选的是负载型杂多酸催化剂、负载或不负载杂多酸盐催化剂、负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂、或者 Brönsted 酸或 Lewis 酸处理的氧化物，更优选的是负载型杂多酸催化剂和负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂。

本发明提供的方法中，所说负载型杂多酸催化剂为多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为  $H_{8-n}[AM_{12}O_{40}]$ ，其中 A 为 P 或 Si，M 为 W 或 Mo，n 为 A 的价态，其值为 4 或 5；所说多孔无机载体为常规的多孔无机载体，包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维、天然粘土等，或者是它们的混合物，其中优选的是氧化硅、氧化铝或者它们的混合物；这种催化剂在 CN1232814A 中已有描述，在此将该文献作为本发明的参考。

本发明提供的方法中，所说负载或不负载杂多酸盐催化剂与上述杂多酸催化剂类似，所不同的是其中所说杂多酸盐为上述杂多酸的碱金属盐和铵盐。

本发明提供的方法中，所说负载型 Brönsted-Lewis 共轭固体超强酸催化剂如 CN1246467A 所描述，在此将该文献作为本发明的参考；其中优选的是由 40-95 重%的一种多孔无机载体和负载其上的 1-60 重%的一种杂多酸以及 0.3-15 重%的一种路易斯酸所组成；所说杂多酸和多孔无机载体的定义与说明同负载型杂多酸催化剂中对杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自  $AlCl_3$ 、 $BF_3$  或者  $XF_5$ ，其中 X 为 P、As、Sb 或者 Bi。

本发明提供的方法中所述的其它催化剂均是现有技术中所公开的常规的用于异构烷烃与烯烃的烷基化反应的相应催化剂，本发明对其没有特别的限制。

本发明提供的方法中，所说的固体酸催化剂在与反应物料接触前，先与含强电负性元素化合物的异构烷烃接触处理时，并限定反应器形式，与烷基化反应一样，可以在固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床、流化床或三相泥浆床反应器中进行。

## 具体实施方式

下面的实施例将对本发明作进一步地说明，但并不因此而限制本发明的内容。

本发明所说的烷基化反应过程是在一套可装 40ml 催化剂的固定床反应系统中进行的。反应系统由下面三部分组成：

1、进料计量系统：采用精密计量泵（美国 TSP 公司出品）从物料罐中将含强电负性元素化合物的异构烷烃物料或者反应物料（ $C_4-C_6$  异构烷烃、 $C_3-C_6$  单键烯烃和含强电负性元素化合物作为反应助剂的混合物）泵入一个混合器中，再进入反应器进行催化剂反应前预处理或者烷基化反应。进料量由物料罐下的精密电子天平计量，保证了稳定、准确的进料量。

2、反应系统：反应器可以装 40ml 催化剂，加热炉的恒温区域保证催化剂床层的温度均一和恒定。反应器中催化剂床层的温度由英国 West 控温仪表控制。反应器的压力由高精密压力控制器（美国 Anaheim 公司出品）控制。确保了反应器中温度和压力的稳定和准确。

3、分离和分析系统：流出反应器的反应产物和未反应的物料经过高压和低压两级分离器将液相反应产物（烷基化油）和气相未反应的物料（异丁烷和烯烃）分开，未反应的物料通过在线气相色谱定时分析，烷基化油定时取出由另外一台色谱分析其全组成。

分析方法：采用 Agilent-4890D（美国安捷伦公司出品）气相色谱在线分析气相产物的组成，色谱柱为  $50m \times 0.2mm$  的 OV-01 毛细管交联柱；采用 HP-5890（美国惠普公司出品）气相色谱分析烷基化油从  $C_3-C_{12}$  的全组成，色谱柱为  $50m \times 0.2mm$  的 OV-01 毛细管柱。

## 实施例 1-3

该实施例中的固体酸烷基化催化剂是负载型杂多酸催化剂。该催化剂用于异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取 5.24g 磷钨酸（ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 22H_2O$ ，分析纯，北京化工厂出品）溶于 35ml 去离子水中，配成  $H_3PW_{12}O_{40}$  水溶液。将 18.5g 粒度为 20-40 目的硅胶（ $SiO_2$ ，青岛海洋化工厂出品）放入抽滤瓶中，在 0.095 兆帕真空度和  $75^\circ C$  下处理 1.0 小时，降温到室温，在保持真空的条件下加入配好的  $H_3PW_{12}O_{40}$  溶液，浸渍 1.0 小

时, 然后在 100℃ 真空干燥 4 小时, 得到含 20 重%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  和 80 重% 硅胶的负载型杂多酸催化剂, 记为 20%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , 催化剂的比表面为  $380\text{m}^2/\text{g}$  (低温氮吸附 BET 法测定)。

称取 10.0g 上述 20%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  催化剂, 装入一个 40ml 固定床反应器中, 通入氮气, 升温、升压到固体酸催化剂预处理所需的温度和压力, 用精密计量泵按照预定流量泵入含强电负性元素化合物的异丁烷物料先与催化剂接触 (以下简称预处理)。

各实施例中使用的催化剂预处理物料异丁烷和烷基化反应物料的组成如表 1 所示。

表 1.

预处理物料 - 异丁烷组成 (重%)		反应物料组成 (重%)	
异丁烷	99.99 %	丙烷	2.81
		正丁烷	2.32
		异丁烷	90.32
		反丁烯-2	2.14
		顺丁烯-2	1.70
		异丁烯	0.52
杂质:		杂质:	
H <sub>2</sub> O	4 ppm	H <sub>2</sub> O	18 ppm
S	< 0.2 mg/m <sup>3</sup>	S	<1.0 mg/m <sup>3</sup>
丁二烯	< 2 ppm	丁二烯	5 ppm

催化剂预处理条件和烷基化反应条件如表 2 所示。在催化剂预处理完成后, 用精密计量泵按照预定流量泵入含异丁烷、丁烯和含强电负性元素化合物作为反应助剂的混合物的烷基化反应原料, 并同时关闭氮气流, 等反应稳定后, 用 Agilent-4890D 气相色谱仪定时分析反应尾气的组成, 并按时取出液体产物用 HP-5890 气相色谱仪分析其全组成。

所说的反应物料的烷烯比是指反应物料中异构烷烃与单键烯烃的实际摩尔比。在催化剂预处理物料异丁烷中加入 412ppm 的氢氟酸 HF, 在该反应物料中

加入 252ppm 的 HF 作为反应助剂。

反应结果列表 2 中。

#### 对比例 1

本对比例说明用硫酸作为催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化反应的结果。

用 73.3g (40ml) 浓度为 95% 的  $H_2SO_4$  为催化剂，在釜式反应器中进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。在反应器压力（氮气压力）为 7.0atm 下，加入 18.0g 异丁烷。然后在强烈搅拌下反应温度达到 10℃ 时，加入 3.48g 混和丁烯。反应持续进行 4.0 小时，然后用气相色谱分析釜中气相组成和液相产物的组成。反应物料见表 1。反应的结果列于表 2 中。

#### 对比例 2

本对比例是按照 CN1331065A 的方法进行烷基化反应的过程。催化剂、反应物料、烷基化反应条件和过程同实例 1，反应结果列于表 2 中。

表 2

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
催化 剂预 处理 条件	温度, °C	60.0	140.0	240.0	—	—
	压力, MPa	2.5	4.5	6.5	—	—
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	4.0	4.0	4.0	—	—
	HF 含量, ppm	412	412	412	—	—
	处理时间, 小时	12.0	12.0	12.0	—	—
烷基 化反 应条 件	温度, °C	140	140	140	10.0	140
	压力, MPa	4.5	4.5	4.5	0.7	4.5
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	3.6	3.6	3.6	—	3.6
	烷/烯, 摩尔比	20.0	20.0	20.0	20.0	22.0
	HF 含量, ppm	252	252	252	0.0	252
取样时间, 小时		50	1000	1200	4.0	600
C <sub>4</sub> 烯烃转化率, 重量 %		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		1.99	2.01	2.00	2.01	1.99
反应产物分布, 重量 %						
C <sub>5</sub>		3.12	2.42	2.56	5.13	3.24
C <sub>6</sub>		5.01	4.43	5.46	6.05	4.56
C <sub>7</sub>		5.66	6.12	6.45	5.63	6.19
C <sub>8</sub>		79.89	82.92	81.13	78.72	80.78
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		6.32	4.11	4.40	4.47	5.23
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TMP/DMH		5.97	6.36	6.11	5.61	5.42
烷基化油的辛烷值						
RON		95.4	96.2	96.0	96.1	95.4
MON		93.6	94.1	94.0	94.0	93.5

在表 2 中, TMP 表示三甲基戊烷, DMH 表示二甲基己烷, RON 表示研究法辛烷值, MON 表示马达法辛烷值, RON 和 MON 值是根据文献 (Huston 和 Logan “Estimate Alkyl Yield and Quality”, 烃加工, 1975 年 9 月, 107-108 页) 的方法, 由气相色谱分析得出。

从表 2 可以看出, 固体酸催化剂经过含强电负性元素化合物的异丁烷物料的预处理, 烷基化反应经过 1200 小时以后, 催化剂活性 (C<sub>4</sub> 烯烃转化率) 保持在 100%, TMP/DMH 摩尔比保持不变 (TMP/DMH 摩尔比值表示催化剂在烷基化反

应中的选择性)。本发明提供的方法所得固体酸烷基化反应产物-烷基化油中的C<sub>8</sub>异构烷烃组分甚至高于硫酸法(见对比例1)。与催化剂不进行预处理的烷基化反应结果(见对比例2)相比,催化剂的选择性好,生成更多的目的产物-三甲基戊烷,烷基化油的辛烷值更高。

#### 实施例 4

在表1所示的异丁烷中加入100ppm的HF作为催化剂的预处理物料,按照表3所列的预处理条件处理催化剂。催化剂、烷基化反应条件和过程与实施例1中相同,反应结果列于表3中。

#### 实施例 5

在表1所示的异丁烷中加入3500ppm氟代丁烷作为催化剂的处理物料,按照表3所列的预处理条件处理催化剂。催化剂、烷基化反应条件和过程与实施例1中相同,反应结果列于表3中。

表 3

		实施例 4	实施例 5
催化剂预处理条件	温度, °C	140.0	140.0
	压力, MPa	4.2	4.2
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	10.2	2.1
	HF 含量, ppm	HF, 100ppm	氟代丁烷, 3500ppm
	处理时间, 小时	26.0	6.0
取样时间, 小时		50	54
C <sup>+</sup> 烯烃转化率, 重量%		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		2.00	2.01
反应产物分布, 重量%			
C <sub>5</sub>		2.71	2.32
C <sub>6</sub>		4.54	4.84
C <sub>7</sub>		6.37	6.78
C <sub>8</sub>		82.77	82.19
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		3.61	3.87
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00
TMP/DMH		6.38	6.34



### 实施例 6-7

实施例中的固体酸烷基化催化剂是负载型杂多酸催化剂。

称取 5.24g 硅钨酸 ( $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ , 分析纯, 北京化工厂出品) 溶于 35ml 去离子水中, 配成  $H_4SiW_{12}O_{40}$  水溶液。将 18.5g 粒度为 20-40 目的硅胶 ( $SiO_2$ , 青岛海洋化工厂出品) 放入抽滤瓶中, 在 0.095 兆帕真空度和 75℃ 下处理 1.0 小时, 降温到室温, 在保持真空的条件下加入配好的  $H_4SiW_{12}O_{40}$  溶液, 浸渍 1.0 小时, 然后在 100℃ 真空干燥 4 小时, 得到含 20 重%  $H_4SiW_{12}O_{40}$  和 80 重% 硅胶的负载型杂多酸催化剂, 记为 20%  $H_4SiW_{12}O_{40} / SiO_2$ , 催化剂的比表面为 376m<sup>2</sup>/g。

将 10.0g 上述 20%  $H_4SiW_{12}O_{40} / SiO_2$  作为催化剂, 在表 1 所示的异丁烷中进入 250ppm 的 HCl 或者 860ppm 的 1-氟辛烷, 按照表 4 所列的催化剂预处理条件处理催化剂, 然后用表 1 所示的烷基化反应物料按照表 2 所列的反应条件和与实施例 1 相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得结果列于表 4 中。

表 4

		实施例 6	实施例 7
催化 剂预 处理 条件	温度, °C	140.0	140.0
	压力, MPa	4.2	4.2
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	10.2	2.1
	HF 含量, ppm	HCl, 250ppm	2-氟辛烷, 860ppm
	处理时间, 小时	20.0	15.0
取样时间, 小时		40	42
C <sup>+</sup> 烯烃转化率, 重量 %		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		1.99	2.00
反应产物分布, 重量 %			
C <sub>5</sub>		3.71	4.32
C <sub>6</sub>		4.04	4.29
C <sub>7</sub>		6.97	6.59
C <sub>8</sub>		79.01	79.01
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		6.27	5.79
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00
TMP/DMH		5.89	6.11

### 实施例 8

该实施例中的固体酸烷基化催化剂是杂多酸盐  $C_{52.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 。

将 22.81g  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 21H_2O$  磷钨酸（北京新华化学试剂厂产品，分析纯）和 2.85g  $C_{52}CO_3$ （北通化工厂产品，分析纯）按上化学计量式称量分别配成 0.35 和 0.87 摩尔浓度的溶液，在强烈搅拌下，将  $C_{52}CO_3$  溶液非常缓慢地滴加入  $H_3PW_{12}O_{40}$  溶液中， $C_{52}CO_3$  溶液滴加完毕后，继续搅拌 30 分钟，然后将得到的白色沉淀在 50℃ 干燥 24 小时，得到  $C_{52.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$  杂多酸盐。将制备好的  $C_{52.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$  磨细，在压片机上压片，然后破碎成小颗粒，过筛，取 20~40 目的颗粒作为催化剂用于烷基化反应。

重复实施例 1 的催化剂预处理条件和步骤，在烷基化反应前预处理催化剂。重复实施例 1 的烷基化反应步骤，所不同的是其中的催化剂用上述制备的  $C_{52.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$  催化剂代替。所得反应结果列于表 5 中。

### 对比例 3

重复实施例 8 的催化剂预处理步骤和烷基化反应步骤，所不同的是烷基化反应物料中不含 HF。所得反应结果列于表 5 中。

表 5

	实施例 8	对比例 3
取样时间， 小时	58	56
反应物料中 HF 含量， ppm	252	0
C <sup>+</sup> 烯烃转化率， 重量 %	100.0	100.0
烷基化油收率， g/g	2.00	1.99
反应产物分布， 重量 %		
C <sub>5</sub>	2.73	3.32
C <sub>6</sub>	4.84	4.52
C <sub>7</sub>	6.41	6.79
C <sub>8</sub>	78.34	76.01
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	7.68	9.36
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0.00	0.00
TMP/DMH	5.94	5.01

### 实施例 9

该实施例中的固体酸烷基化催化剂是 B-L 共轭超强酸 (B: Brönsted 酸, 这里是  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; L: Lewis 酸, 这里是  $\text{SbF}_5$ )。

该催化剂的制备方法如下: 按实施例 1 中的方法先制备 20%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  催化剂, 然后将 10.0g 该 20%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  装入固定床反应器中, 用空速为  $120 \text{ 小时}^{-1}$  的氮气流在  $100^\circ\text{C}$  处理 4 小时, 然后降温到  $50^\circ\text{C}$ , 使氮气流经一个装有  $\text{SbF}_5$  的储存瓶, 携带  $\text{SbF}_5$  流经上述催化剂, 使  $\text{SbF}_5$  与杂多酸相互作用得到 B-L 酸, 最后用氮气流吹扫 1.0 小时, 完成制备。所得催化剂记为  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SbF}_5/\text{SiO}_2$  催化剂。

使用上述制备的  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SbF}_5/\text{SiO}_2$  催化剂, 重复实施例 1 的催化剂预处理条件和步骤, 在烷基化反应前预处理催化剂。然后按照表 6 所列的烷基化反应条件和与实施例 1 相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得反应结果列于表 6 中。

### 对比例 4

重复实施例 9 的烷基化反应步骤, 所不同的是催化剂在反应前不进行预处理。所得反应结果列于表 6 中。

表 6

		实施例 9	对比例 4
反应条件	反应温度, $^\circ\text{C}$	35	35
	反应压力, MPa	2.2	2.2
	重量空速, $\text{小时}^{-1}$	2.86	2.85
	烷/烯摩尔比	24.2	24.2
	HF 含量, ppm	252	252
取样时间, 小时		42	40
C <sup>+</sup> 烯烃转化率, 重量 %		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		2.01	1.99
反应产物分布, 重量 %			
C <sub>5</sub>		3.23	3.77
C <sub>6</sub>		3.98	4.14
C <sub>7</sub>		5.84	5.09
C <sub>8</sub>		83.27	83.11
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		3.68	3.89
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00
TMP/DMH		6.26	5.21

### 实施例 10

该实施例中的固体酸烷基化催化剂是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸。

将 20.0 g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  氯化氧锆(分析纯, 北京化工厂)溶在 180 ml 水中, 在室温和搅拌条件下向其中缓慢滴入 25% 氨水溶液, 直至溶液的 pH 值为 10.5, 停止滴加氨水和搅拌, 室温老化 24 小时, 然后用蒸馏水洗涤、过滤至无  $\text{Cl}^-$  离子, 100°C 干燥 5 小时, 得到固体  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。配制 1.0M 硫酸溶液, 按 10ml 硫酸溶液 / 1g  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  的比例用 1.0M 硫酸溶液浸渍  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  固体 4.0 小时, 过滤掉多余的酸液, 100°C 干燥 3 小时, 然后在 550°C 培烧 4.0 小时, 得到  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸。将制备好的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸磨成细粉, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取 20~40 目的颗粒作为烷基化反应的催化剂。

使用上述制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化剂, 重复实施例 1 的催化剂预处理条件和步骤, 在烷基化反应前预处理催化剂。然后按照表 7 所列的烷基化反应条件和与实施例 1 相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得反应结果列于表 7 中。

### 对比例 5

重复实施例 10 的烷基化反应步骤, 所不同的是催化剂在反应前不进行预处理。所得反应结果列于表 7 中。

表 7

		实施例 10	对比例 5
反应条件	反应温度, °C	155	155
	反应压力, MPa	4.2	4.2
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	2.16	2.16
	烷/烯摩尔比	29.2	29.2
	HF 含量, ppm	252	252
取样时间, 小时		30	30
C <sup>+</sup> 烯烃转化率, 重量 %		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		1.95	1.85
反应产物分布, 重量 %			
C <sub>5</sub>		3.87	3.97
C <sub>6</sub>		4.85	5.15
C <sub>7</sub>		5.91	6.19
C <sub>8</sub>		76.1	70.80
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		9.27	13.89
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00
TMP/DMH		5.02	4.11

### 实施例 11

该实施例中的固体酸烷基化催化剂是 H $\beta$  分子筛。

将 30.0g Na $\beta$  分子筛(抚顺石油三厂催化剂厂生产)与硝酸铵和水按 1:0.5:10 混合成浆液, 90°C 搅拌交换 0.5 小时, 然后过滤、洗涤。重复三次同样的铵交换过程, 将滤饼在 110°C 干燥 3 小时, 然后在 550°C 培烧 6 小时, 得到 H $\beta$  分子筛。将制备好的 H $\beta$  分子筛磨成细粉, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取 20~40 目的颗粒作为烷基化催化剂。

使用上述制备的 H $\beta$  固体超强酸催化剂, 重复实施例 1 的催化剂预处理条件和步骤, 在烷基化反应前预处理催化剂。然后按照表 8 所列的烷基化反应条件和与实施例 1 相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得反应结果列于表 8 中。

### 对比例 6

重复实施例 11 的烷基化反应步骤, 所不同的是催化剂在反应前不进行预处

理。所得反应结果列于表 8 中。

表 8

		实施例 10	对比例 5
反应 条件	反应温度, °C	152	152
	反应压力, MPa	4.5	4.5
	重量空速, 小时 <sup>-1</sup>	2.20	2.20
	烷/烯摩尔比	28.2	28.2
	HF 含量, ppm	252	252
取样时间, 小时		25	25
C <sup>+</sup> 烯烃转化率, 重量 %		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		1.94	1.82
反应产物分布, 重量 %			
C <sub>5</sub>		3.35	3.89
C <sub>6</sub>		4.29	5.32
C <sub>7</sub>		6.44	6.78
C <sub>8</sub>		75.22	69.69
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>		10.70	14.32
C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		0.00	0.00
TMP/DMH		4.14	3.42